

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-285372

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 27/057	X	9342-4G		
37/00	F	8017-4G		
37/32		8017-4G		
// C 07 B 61/00	3 0 0			
C 07 C 253/24				

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-341915	(71)出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)12月13日	(72)発明者	牛窪 孝 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-344717	(72)発明者	沢木 至 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(32)優先日	平4(1992)12月24日	(72)発明者	大島 一典 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 長谷川 曜司 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願平5-18917		
(32)優先日	平5(1993)2月5日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】ニトリル製造用触媒の製造方法

(57)【要約】

【構成】 アルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させてニトリルを製造するのに用いる触媒であって、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む溶液又はスラリーを、噴霧乾燥法又は凍結乾燥法により乾燥し、得られた乾燥物を熱処理することを特徴とするニトリル製造用触媒の製造方法。

【効果】 本発明方法で製造される触媒によれば、アルカンを原料として、反応系にハロゲン化物や水等を存在させることなく、しかも400～450℃程度の比較的に低い温度において、高い収率で目的とするニトリルを製造することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させてニトリルを製造するのに用いる触媒であって、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む溶液又はスラリーを、噴霧乾燥法又は凍結乾燥法により乾燥し、得られた乾燥物を熱処理することを特徴とするニトリル製造用触媒の製造方法。

【請求項2】 モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む溶液又はスラリーを、噴霧乾燥法又は凍結乾燥法により乾燥し、得られた乾燥物を熱処理し、更に粉碎することを特徴とする請求項1に記載の製造方法。 10

【請求項3】 粉碎された触媒の平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 热処理を酸素不存在下で行うことを特徴*



(式(1)において、XはNb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, InおよびCcの中から選ばれた1つまたはそれ以上の元素を表わし、

a=1とするととき、

b=0.01~1.0

c=0.01~1.0

x=0~1.0

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される。)

【請求項7】 式(1)でx=0.01~0.6であることを特徴とする請求項6の製造方法。

【請求項8】 触媒のX線回折線において、下記に示す回折角 2θ にX線回折ピークを示すことを特徴とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の製造方法。 30

【表1】

回折角 2θ (°)

22.1±0.3

28.2±0.3

36.2±0.3

45.2±0.3

50.0±0.3

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はニトリル製造用触媒の製造方法に関するものである。詳しくは、アルカンを原料とするニトリルの製造に用いる触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類は、合成繊維、合成樹脂、合成ゴム等の重要な中間体として工業的に製造されているが、その製造法としては、従来、プロピレン、イソブテン等のオレフィンを、触媒の存在下でアンモニアおよび酸素と気相において高温で接触反応させる方法が最も一般的な方法

50

2

*とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む溶液又はスラリー中に、ニオブ、タンタル、タンクスチン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムからなる群から選ばれる1以上の元素を含有することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 触媒が以下の式(1)で表されることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の製造方法。

【化1】

(1)

として知られている。一方、プロパンとプロピレンとの間の価格差、あるいは、イソブタンとイソブテンとの間の価格差のために、プロパン、イソブタン等の低級アルカンを出発原料とし、触媒の存在下でアンモニアおよび酸素と気相で接触反応させる、いわゆるアンモ酸化反応法によりアクリロニトリル、メタクリロニトリルを製造する方法の開発に関心が高まっている。

【0003】これらの報告の例として、Mo-Bi-P-O系触媒(特開昭48-16887)、V-Sb-O系触媒(特開昭47-33783、特公昭50-233016、特開平1-268668)、Sb-U-V-Ni-O系触媒(特公昭47-14371)、Sb-Sn-O系触媒(特公昭50-28940)、V-Sb-W-P-O系触媒(特開平2-95439)等が知られている。しかしながら、上記の方法はいずれも目的とするニトリル類の収率が十分満足できるものではない。また、一般に500°C前後ないしはそれ以上の極めて高い反応温度を必要とするため、反応器の材質、製造コスト等の面で有利ではない。更に、ニトリル類の収率を向上させるために、反応系に少量の有機ハロゲン化物、無機ハロゲン化物、イオウ化合物、または水を添加する方法等が試みられているが、前三者は反応装置の腐食の問題があり、また、水は副反応による副生物の生成とその処理等の問題があり、いずれも工業的実施上難点がある。

【0004】一方、本出願人は、Mo-V-Te-Nb-O系触媒(特開平2-257)を報告している。該触媒では、最適な反応温度が400~450°Cと比較的の低温であり、ニトリル類の収率の向上も認められる。また、特開平2-257公報には、該触媒の製造方法として、触媒成分の水溶液を加熱濃縮した後、130°Cで蒸発乾固し、乾固物を350~650°Cで焼成して触媒とする方法が例示されている。なお、該公報には、触媒を反応の規模、方式等により適宜に粒径及び形状に成形され整粒されると旨の一般的な説明がなされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、アルカンを原料とするニトリルの製造方法の改良にあり、特に該製造に用いる触媒の調製方法を改良することにより、より効率よくニトリルを製造することを可能とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述のMo-V-Te-Nb-O系触媒の改良を中心にアルカンを原料とするニトリルの製造法について更に検討を続けた結果、Mo-V-Te-X-O系触媒（Xは1種または複数種の特定元素を表わし、XとしてNbを含んでもよい。）を見い出している（特願平3-104382）。更に、同じMo-V-Te-X-O系触媒の中でも特定の結晶構造を有するものを使用した場合には、ニトリルの収率が著しく向上することを見い出している（特願平3-199573）。

【0007】本発明者等は以上の最近の研究成果を基礎に更に検討に注力していたところ、モリブデン、バナジウムおよびテルル系の触媒の製造方法として特定の手段を用いた場合において、従来よりも更に優れた触媒が得られることを見出し、本発明に到達したものである。すなわち、本発明の要旨は、アルカンをアンモニアと気相*



（式（1）において、XはNb、Ta、W、Ti、A₁、Zr、Cr、Mn、Fc、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、InおよびCeの中から選ばれた1つまたはそれ以上の元素を表わし、a=1とするとき、

$$b = 0.01 \sim 1.0$$

$$c = 0.01 \sim 1.0$$

$$x = 0 \sim 1.0$$

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される。）なお、各元素の係数は、a=1とするとき、b=※

X線格子面	回折角2θ(°)	間隔中央値(Å)	相対強度
	22.1±0.3	4.02	100
	28.2±0.3	3.16	20~150
	36.2±0.3	2.48	5~60
	45.2±0.3	2.00	2~40
	50.0±0.3	1.82	2~40

X線回折ピーク強度は各結晶の測定条件によってずれる場合があるが、2θ=22.1°のピーク強度を100とした場合の相対強度は通常上記の範囲にある。また、一般的には2θ=22.1°及び28.2°のピーク強度が大きく表われる。

【0012】次に、以上の複合酸化物触媒の調製方法について説明する。まず、初めに触媒の必須元素を含有する溶液を調製する。この含有液は、均一の溶液でも、懸濁状のスラリーでもよい。この場合の溶媒としては、一般に水が使用されるが、アルコール類、エステル類、工

*接触酸化反応させてニトリルを製造するのに用いる触媒であって、モリブデン、バナジウムおよびテルルを含む溶液又はスラリーを、噴霧乾燥法又は凍結乾燥法により乾燥し、得られた乾燥物を加熱処理することを特徴とするニトリル製造用触媒の製造方法に存する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で製造されるは、モリブデン、バナジウムおよびテルルを必須元素として含有する複合酸化物触媒である。そして、ニトリル製造のための触媒活性を高めるうえで、更に、助触媒成分として通常ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウムおよびセリウムからなる群から選ばれる1以上の元素を含有させる。モリブデン、バナジウムおよびテルル以外の成分としては、好ましくはニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アンチモン、ビスマスであり、特に好ましくはニオブである。また、各元素の組成比を考慮した場合、以下の式（1）で表される複合酸化物が好ましい。

【0009】

【化2】

(1)

※0.1~0.6、c=0.05~0.4、x=0.01~0.6が特に好ましい。

【0010】また、該複合酸化物としては、特定の結晶構造を有するものが好ましい。具体的には、該複合酸化物のX線回折ピーク（X線源としてCu-Kα線を使用）のパターンとして、特定の回折角2θにおいて以下に示す5つの主要回折ピークが認められるものである。

【0011】

【表2】

ーテル類、カルボン酸類等の有機溶媒を用いることができる。触媒の必須元素を含有する溶液の調製方法は特に制限はなく、目的とする複合酸化物の組成に応じた原料を所定量準備して、水等の溶媒に混合すればよい。混合液において、均一な溶液又はスラリーが形成されれば、特に加温したり、長時間の攪拌混合を行う必要はない。

【0013】例えば、モリブデン、バナジウム、テルル、およびニオブからなる複合酸化物の触媒を調製するような場合、メタバナジン酸アンモニウム塩を含む水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム

塩の水溶液およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を各々の金属元素の原子比が所定の割合となるよう量比で順次添加し、触媒成分を含む溶液又はスラリーを調製する。このときの溶液又はスラリーの濃度は特に限定ではなく、触媒の原料化合物の総量が通常10~60重量%の溶液又はスラリーに調整する。

【0014】なお、上記の複合酸化物の原料は前述したものに限定されるのではなく、例えば、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_2O_3 、 TeO_2 、 Nb_2O_5 等の酸化物、 MoCl_5 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 NbCl_5 等のハロゲン化物、またはオキシハロゲン化物、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、モリブデナセチルアセトナート等のアルコキシド、有機金属化合物等広範に使用可能である。次いで、上記の溶液又はスラリーを噴霧乾燥法又は凍結乾燥法により乾燥する点が本発明の最も特徴的な部分である。

【0015】ここで、噴霧乾燥とは、溶液又はスラリーを噴霧し、微細な液滴を生じさせる工程を含む乾燥法をいい、市販の噴霧乾燥機を用いて実施することができる。噴霧乾燥の条件は、噴霧乾燥機の仕様、対象物の量などで適宜設定すればよいが、噴霧乾燥機の中心部の温度が通常80~400°C、好ましくは120~280°Cとし、加熱した空気、窒素、アルゴン等の乾燥ガスを流通させる。乾燥ガスは、溶液又はスラリー中の水分などを蒸発させるのに必要な熱量以上を保有すべきであり、乾燥ガスの温度が低い場合には、より多量のガス量が必要となる。また、給液量とディスクの回転数を調節して、噴霧乾燥により得られる固体粒子の粒子径を調節することも可能であり、通常、平均粒径を例えば100ミクロン以下、特に20~80ミクロン等に調節する。

【0016】また、凍結乾燥法とは溶液又はスラリーを凍結させた後、昇華により溶媒を除去する方法をいい、市販の凍結乾燥機を用いて実施することができる。触媒原料の均一溶液又はスラリーを、ドライアイス溶液、液体窒素などで冷却して凍結後、凍結乾燥機を用いて乾燥する方法が一般的である。乾燥条件は、各凍結乾燥機の仕様に応じた条件を設定すればよく、通常0.01~10mmHg程度の減圧下で行なわれる。乾燥物の粒径分布については特に限定されるものでなく、また、凍結乾燥により恒量に到達したような乾燥物中に水分が数%程度残存していても触媒の性能に特に影響を与えるものではない。なお、本発明では、以上の噴霧乾燥法と凍結乾燥法の両者を組み合わせて噴霧凍結乾燥も可能である。

【0017】以上の特定の乾燥方法により触媒の性能が向上する理由は明かでないが、噴霧乾燥法もしくは凍結乾燥法の採用により、結晶構造、結晶粒子径、細孔容積、比表面積、触媒最表面の組成などがニトリルの生成に適した物性になっているものと考えられる。例えば、初めにモリブデン、バナジウム及びテルルの金属成分を

主とした複合酸化物の前駆体が溶液又はスラリー中ですでに形成される。次に、この溶液又はスラリーより、水等の揮発性成分を瞬間に除去すると、溶液又はスラリー中ですでに形成された前駆体がその基本構造を維持しながら乾燥物が残る。そして、該混合物を熱処理することで特定の結晶構造を有する複合酸化物触媒に変換される、などと推定される。

【0018】また、いずれの方法も水等の揮発性成分を瞬間に除去することに特徴があり、かかる点が触媒性能の向上に関係していると考えられるので、水等の揮発性成分を瞬間に除去する原理による乾燥方法であれば、噴霧乾燥法や凍結乾燥法と同等の効果が期待できる。以上の方法で得られた乾燥物は、次に、熱処理に供される。熱処理の方法は、その乾燥物の性状や規模により任意に方法を設定することが可能であるが、蒸発皿上での熱処理、あるいは、回転炉、流動焼成炉等の加熱炉による熱処理が一般的である。また、これらの熱処理操作を複数種組み合わせてもよい。熱処理条件としては、通常350~700°C、好ましくは400~650°Cの温度で、通常0.5~30時間、好ましくは1~10時間、熱処理、焼成する。また、熱処理の温度を段階的に高くしていく方法も採用でき、350~700°Cで焼成する前に、乾燥物を通常150~350°Cで0.5~5時間程度熱処理し、その後、温度を高くして焼成する方法も採用できる。

【0019】上記の熱処理方法については、酸素雰囲気中で行なう方法が最も一般的であるが、前述の特定構造を有する触媒を得るために、焼成の雰囲気をむしろ実質的に酸素不存在下とすることが好ましい。具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で行なうことが好ましい。このようにして得られた複合酸化物は、そのままでも他の公知のニトリル製造用触媒と比較し優れた触媒活性を有するものであるが、該複合酸化物を粉碎することにより更に触媒活性を高くすることができる。上記の粉碎方法は、特に制限はなく公知の一般的な方法が採用される。乾式粉碎法としては、高速気流下で粗粒相互の衝突による粉碎を起こさせる気流粉碎機を使用する方法が例示されるし、また、機械的に粉碎を行う他、小規模には乳鉢等を用いて粉碎する方法も採用できる。

【0020】複合酸化物に水あるいは有機溶媒を加え温潤状態で行なう湿式粉碎法としては、通常の円筒回転形媒体粉碎機、媒体攪拌形粉碎機等を用いた方法が実施される。円筒回転形媒体粉碎機は、粉碎媒体を収容した容器を回転させる形式の湿式粉碎機をいい、ボールミル、ロードミル等がある。また、媒体攪拌形粉碎機は、容器中に収容した粉碎媒体を攪拌装置によって攪拌する形式の湿式粉碎機をいい、スクリュー回転型、ディスク回転型等の形式がある。粉碎の条件は、複合酸化物の性状により、また、特に湿式粉碎の場合には溶液の粘度、濃度等、

更には、粉碎装置自体の最適条件に併せて適宜設定すればよいが、粉碎された複合酸化物の平均粒径が通常20μm以下、特に5μm以下となるまで粉碎することが好ましい。かかる範囲まで粉碎することにより触媒性能の顕著な向上が認められるからである。

【0021】粉碎することにより触媒性能が向上する理由は明確ではないが、本発明における触媒においては、粉碎により単に表面積が増大することによるものではなく、むしろ触媒表面の形状が変化することによるものと推察される。粉碎の前後における複合酸化物表面を電子顕微鏡により観察すると、粉碎を行うと粉碎前にはあまり確認できない結晶状片が複合酸化物表面に多く確認されるので、これらが反応に有効に作用していると考えられる。なお、場合によっては、上記の一度、粉碎された触媒に、更に、溶媒を添加して溶液又はスラリーを形成せしめ、再度、乾燥することにより、更に触媒としての活性を高めるとも可能である。溶液又はスラリーの濃度は特に限定ではなく、粉碎された触媒前駆体の原料化合物の総量が通常10～60重量%の溶液又はスラリーに調節する。次いで、この溶液又はスラリーを噴霧乾燥法、凍結乾燥法、蒸発乾固法、真空乾燥法等で、好ましくは噴霧乾燥法で乾燥させる。なお、湿式粉碎を行った場合も同様な乾燥を行えばよい。

【0022】更に、以上の乾燥あるいは前述の乾式粉碎を行った触媒を、最終的に触媒として使用してもよいが、更に、通常200～700℃の温度にて0.1～10時間程度加熱処理を行ってもよい。得られた複合酸化物は、単独でも固体触媒として用いられるが、周知の担体、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、アルミニシリケート、珪藻土、ジルコニア等と共に使用することもできる。この場合の担体は、触媒を調製する工程のいづれの段階でも添加することができ、担体を含めて粉碎してもよい。また、触媒を合成した後に担体を混合使用してもよい。また、本発明の方法で製造された触媒は、反応の規模、方式により適宜の形状および粒径に成型される。

【0023】本発明方法で得られた触媒の存在下で、アルカンをアンモニアと気相接触酸化反応させることによりニトリルを製造することができる。原料のアルカンとしては、特に限られるものではなく、例えば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられるが、得られるニトリルの工業的用途を考慮すると、炭素数1～4の低級アルカン、特にプロパン、イソブタン、n-ブタンを用いるのがよい。なお、本発明の方法で得られた触媒は、プロピレン、イソブテン等のアルケンをアンモニアと気相接触酸化反応させることによりニトリルを製造することも可能であるので、上記のアルカン中に少量のアルケンが含有されていても何ら支障はない。

【0024】気相接触酸化反応の機構の詳細は明らかで

はないが、上述の触媒中に存在する酸素原子、あるいは供給ガス中に存在させる分子状酸素によって行なわれる。供給ガス中に分子状酸素を存在させる場合、分子状酸素は純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないので、一般には空気のような酸素含有ガスを使用するのが経済的である。供給ガスとしては、通常、アルカン、アンモニアと酸素含有ガスの混合ガスを使用するが、アルカンとアンモニアの混合ガスと酸素含有ガスとを交互に供給してもよい。なお、実質的に分子状酸素が存在しないアルカンとアンモニアのみを供給ガスとして気相接觸反応させることもできる。かかる場合は、反応帯域より触媒の一部を適宜、抜き出して、該触媒を酸化再生器に送り込み、再生後、触媒を反応帯域に再供給する方法が好ましい。触媒の再生方法としては、触媒を、酸素、空気、酸化窒素等の酸化性ガスを再生器内の触媒に対して、通常300～600℃で流通させる方法が例示される。

【0025】アルカンとしてプロパンを、酸素源として空気を使用する場合について更に詳細に説明するに、反応器方式は固定床、流動層等いずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。反応に供給する空気の割合は、生成するアクリロニトリルの選択率に関して重要であり、空気は、通常プロパンに対して2.5モル倍量以下、特に1～1.8モル倍量の範囲が高いアクリロニトリル選択率を示す。また、反応に供与するアンモニアの割合は、プロパンに対して0.2～5モル倍量、特に0.5～3モル倍量の範囲が好適である。なお、本反応は通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下または減圧下で行なうこともできる。他のアルカンについても、プロパンの場合の条件に準じて供給ガスの組成が選択される。

【0026】本発明方法で得られる触媒を用いた場合、従来のアルカンのアンモ酸化反応におけるよりも低い温度、例えば、340～480℃で実施することができ、特に好ましいのは400～450℃程度である。このような低温においても従来からの技術に比べ、高収率でニトリル類を製造することができる。また、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000h⁻¹、好ましくは300～2000h⁻¹の範囲である。なお、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。本発明の方法により、プロパンのアンモ酸化反応を行なった場合、アクリロニトリルの外に、一酸化炭素、二酸化炭素、アセトニトリル、青酸等が副生するが、その生成量は少ない。

【0027】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における転化率(%)、選択率(%)および収率

9

(%) は、各々次式で示される。

【0028】

【数1】アルカンの転化率(%) = (消費アルカンのモル数/供給アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの選択率(%) = (生成目的ニトリルのモル数/消費アルカンのモル数) × 100

目的ニトリルの収率(%) = (生成目的ニトリルのモル数/供給アルカンのモル数) × 100

【0029】実施例1

実験組成 $M_O_1: V_{0.35} Te_{0.23} Nb_{0.1} O_n / SiO_2$ (10 wt %) を有する触媒を以下のように調製した。温水 810 ml に 171.2 g のパラモリブデン酸アンモニウム塩、39.7 g のメタバナジン酸アンモニウム塩、51.2 g のテルル酸を溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにシリカ含有量 20 wt % のシリカゾル 123.6 g、およびニオブの濃度が 0.5 モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液 193.9 ml を混合し、スラリーを調製した。このスラリーを約 120 ml / 分の速度で噴霧乾燥機に供給し、加熱された空気を供給しつつ水分を除去し乾燥させた。この時、噴霧乾燥機の中心部分の温度は約 160 °C であった。この乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約 300 °C で加熱処理した後、窒素気流中 600 °C で 2 時間焼成した。

【0030】この様にして得た触媒の粉末 X 線回折測定を行なったところ ($Cu-K\alpha$ 線を使用)、回折角 2θ (°) として、22.2 (100)、28.3 (68.1)、36.3 (17.0)、45.2 (12.6)、50.1 (10.2) に主要回折ピークが観察された (数字のカッコ内は、22.2 ° のピークの強度を 100 としたときの相対ピーク強度を示す)。この様にして得た触媒 0.5 ml を反応器に充填し、反応温度 420 °C、空間速度 SV を 1000 h⁻¹ に固定して、プロパン：アンモニア：空気 = 1 : 1.2 : 1.5 のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-1 に示す。

【0031】実施例2

実験組成 $M_O_1: V_{0.4} Te_{0.2} Nb_{0.1} O_n$ を有する触媒を以下のように調製した。温水 1170 ml に 158.9 g のパラモリブデン酸アンモニウム塩、42.1 g のメタバナジン酸アンモニウム塩、41.3 g のテルル酸を溶解し、均一な水溶液を調製した。さらにニオブの濃度が 0.5 モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液 180 ml を混合し、スラリーを調製した。このスラリーを約 12 ml / 分の速度で噴霧乾燥機に供給し、加熱された空気を供給しつつ水分を除去し乾燥させた。この時、噴霧乾燥機の中心部分の温度は約 160 °C であった。以下、実施例1 と同様に加熱処理、窒素気流中での焼成を行なった。

【0032】この様にして得た触媒の粉末 X 線回折測定を行なったところ ($Cu-K\alpha$ 線を使用)、回折角 2θ

50

10

(°) として、22.1 (100)、28.2 (92.5)、36.2 (23.0)、45.2 (12.5)、50.0 (14.0) に主要回折ピークが観察された (数字のカッコ内は、22.1 ° のピークの強度を 100 としたときの相対ピーク強度を示す)。この様にして得た触媒を使用し、実施例1 と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-1 に示す。

【0033】比較例1

実施例2 と同様のスラリーを調製し、電熱器で加熱された蒸発皿上で約 100 ml のスラリーを加熱し、攪拌しつつ煮沸させ水分を除去した。水分の除去に約 5 分を要した。以下、実施例1 と同様に加熱処理、窒素気流中の焼成を行なった。この様にして得た触媒の粉末 X 線回折測定を行なったところ、回折角 2θ (°) として、22.1, 28.2 などの位置のピークのほかに、27.4°, 23.3°, 12.8° に回折ピークが現われ、かかるピークは、粉末 X 線回折のデータベースより斜方晶の三酸化モリブデンと帰属された。この様にして得た触媒を使用し、実施例1 と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-1 に示す。

【0034】実施例3

実施例1 におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を 28.4 g、シリカの含有量が 20 wt % のシリカゾルの使用量を 118.7 g とした以外は実施例1 と同様に調製を行ない、実験組成 $M_O_1: V_{0.25} Te_{0.23} Nb_{0.1} O_n / SiO_2$ (10 wt %) を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を 410 °C とした以外は実施例1 と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1 に示す。

【0035】実施例4

実施例1 におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を 28.4 g、シリカの含有量が 20 wt % のシリカゾルの使用量を 122.3 g、ニオブの濃度が 0.5 モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を 290.9 ml とした以外は実施例1 と同様に調製を行ない、実験組成 $M_O_1: V_{0.25} Te_{0.23} Nb_{0.15} O_n / SiO_2$ (10 wt %) を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を 400 °C とした以外は実施例1 と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1 に示す。

【0036】実施例5

実施例1 におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を 34.0 g、シリカの含有量が 20 wt % のシリカゾルの使用量を 122.6 g、ニオブの濃度が 0.5 モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を 232.7 ml とした以外は実施例1 と同様に調製を行ない、実験組成 $M_O_1: V_{0.8} Te_{0.23} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10 wt %) を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を 410 °C とした以外は実施例1 と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を

11

表-1に示す。

【0037】実施例6

実施例1におけるシリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を127.2g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を290.9m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.3} Te_{0.2} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0038】実施例7

実施例1におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を45.4g、シリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を129.6g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を290.9m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.4} Te_{0.23} Nb_{0.15} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0039】実施例8

実施例1におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を34.0g、テルル酸の使用量を66.8g、シリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を129.2g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を232.7m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.8} Te_{0.3} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を410℃とした以外は実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0040】実施例9

実施例1におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用

10

12

量を34.0g、テルル酸の使用量を44.5g、シリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を119.7g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を232.7m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.3} Te_{0.2} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を410℃とした以外は実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0041】実施例10

実施例1におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を34.0g、テルル酸の使用量を35.6g、シリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を116.0g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を232.7m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.3} Te_{0.16} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を410℃とした以外は実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0042】実施例11

実施例1におけるメタバナジン酸アンモニウム塩の使用量を34.0g、テルル酸の使用量を28.9g、シリカの含有量が20wt%のシリカゾルの使用量を113.1g、ニオブの濃度が0.5モル/リットルのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の使用量を232.7m1とした以外は実施例1と同様に調製を行ない、実験組成 $M_{O_1} V_{0.3} Te_{0.18} Nb_{0.12} O_n / SiO_2$ (10wt%)を有する触媒を得た。この触媒を使用し、反応温度を430℃とした以外は実施例1と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0043】

【表3】

表-1

	触媒組成	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
実施例1	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.35} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.10} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	88.4	60.1	53.1
実施例2	$\text{Mo}_{0.4} \text{V}_{0.2} \text{Nb}_{0.10} \text{O}_n$	78.5	60.5	47.5
比較例1	$\text{Mo}_{0.4} \text{Te}_{0.2} \text{Nb}_{0.10} \text{O}_n$	45.9	34.4	15.8
実施例3	$\text{Mo}_{0.25} \text{V}_{0.25} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.10} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	74.4	57.3	42.6
実施例4	$\text{Mo}_{0.25} \text{V}_{0.25} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.15} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	66.0	63.2	41.7
実施例5	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.25} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	84.4	62.1	52.7
実施例6	$\text{Mo}_{0.35} \text{V}_{0.25} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.15} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	85.2	61.5	52.4
実施例7	$\text{Mo}_{0.4} \text{V}_{0.23} \text{Nb}_{0.15} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	69.8	59.6	41.6
実施例8	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	65.8	61.9	40.7
実施例9	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.2} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	83.3	63.5	52.9
実施例10	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.18} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	83.4	63.6	53.1
実施例11	$\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.15} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$ (10wt%)	64.3	58.4	37.5

【0044】実施例12

実験式 $\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n$ を有する触媒を次のように調製した。温水47m1にパラモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 7.06gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ 1.41g、テルル酸 $\text{H}_6 \text{TeO}_6$ 2.11gを順次添加し、均一な水溶液を調製した。この溶液に、ニオブの濃度が0.396mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 12.13gを混合した。この溶液を、液体窒素により冷却したガラス製フラスコに滴下し凍結させた。これから凍結乾燥法により水分を除去し、乾燥物を得た。この乾燥物を窒素気流中600°Cで2時間焼成した。

【0045】このようにして得た触媒の粉末X線回折測定を行なったところ (Cu-K α 線を使用)、回折角2 θ (°)として、22.1(100)、28.2(78.3)、36.2(20.2)、45.1(15.1)、50.0(12.4)に主要回折ピークが観察さ

れた（数字のカッコ内は、22.1°のピークを100としたときの相対ピーク強度を示す）。この様にして得た触媒0.35gを反応器に充填し、反応温度410°C、空間速度SVを約1500h⁻¹に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1:1.2:1.5のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-2に示す。

【0046】実施例13

実験式 $\text{Mo}_{0.3} \text{V}_{0.2} \text{Nb}_{0.14} \text{O}_n$ を有する触媒を次のように調製した。温水65m1にパラモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 7.06gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム $\text{NH}_4 \text{VO}_3$ 1.41g、テルル酸 $\text{H}_6 \text{TeO}_6$ 1.84gを順次添加し、均一な水溶液を調製した。この溶液にニオブの濃度が0.387mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 14.46gを混合した。この溶液を液体窒素により冷却したガラス製フラスコの内壁に噴霧し、凍結させた。これから凍結乾燥法により水分を

15

除去し、乾燥物を得た。この乾燥物を窒素気流中600°Cで2時間焼成した。

【0047】この様にして得た触媒0.55gを反応器に充填し、反応温度410°C、空間速度SVを約920h⁻¹に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1：*

* 1. 2 : 15のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-2に示す。

【0048】

【表4】

表-2

	触媒組成	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
実施例12	Mo ₁ V _{0.35} Te _{0.23} Nb _{0.12} O _n	84.0	63.7	53.5
実施例13	Mo ₁ V _{0.3} Te _{0.2} Nb _{0.14} O _n	92.1	59.1	54.4

【0049】実施例14

実験式Mo₁V_{0.35}Te_{0.23}Nb_{0.12}O_nを有する触媒を以下のように調製した。温水3250mLにパラモリブデン酸アンモニウム塩78.9g、メタバナジン酸アンモニウム塩15.7g、テルル酸23.6gを溶解し、均一な水溶液を調製した。更に、ニオブの濃度が0.456モル/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液1175mLを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱して噴霧乾燥した。この乾燥物を窒素気流中600°Cで2時間熱処理した。

【0050】この様にして得た触媒前駆体5gをメノウ乳鉢中で平均粒径が20μm以下になるまで粉碎し、その後、窒素気流中600°Cで2時間熱処理した。この様にして得た触媒0.5mLを反応器に充填し、反応温度410°C、空間速度SVを1000h⁻¹に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1:1.2:1.5のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-1に示す。また、上記の触媒の表面の走査型電子電子顕微鏡写真を図1に示した。図1を観察すると、触媒表面に多くの結晶状片の存在が確認される。

【0051】実施例15

実施例14と同様な方法で得た触媒前駆体500gに水2kgを加え、得られたスラリーをボールミルにて1時間粉碎した。この粉碎により、触媒前駆体の平均粒径は50μmから0.5μmに変化した。このように粉碎し

た触媒前駆体を含むスラリーを噴霧乾燥し、その後、窒素気流中600°Cで2時間熱処理した。この様にして得た触媒を実施例1と同様の反応条件でプロパンの気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-3に示す。

実施例16

実施例15の触媒を使用し、空間速度SVを1500h⁻¹にとした以外は実施例15と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった結果を表-3に示す。実

【0052】施例17

実施例15の触媒を使用し、反応温度を420°Cとした以外は実施例16と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった結果を表-3に示す。

実施例18

実施例14の触媒前駆体を粉碎することなく、そのまま触媒として使用し、実施例14と同様にプロパンの気相接触酸化反応を行なった結果を表-3に示す。また、上記の触媒の表面の走査型電子電子顕微鏡写真を図2に示した。実施例14と実施例18を比較すると、粉碎の有無による触媒表面の状態に差異があることが明らかであり（図1と図2参照）、また、粉碎した触媒を用いた実施例14の方が実施例18よりアクリロニトリル収率がより高いことがわかる（表-3参照）。

【0053】

【表5】

表-3

実施例	空間速度 S V (h ⁻¹)	反応, 温度 (°C)	プロパン 転化率 (%)	アクリロトリル 選択率 (%)	アクリロトリル 収率 (%)
14	1 0 0 0	4 1 0	9 5. 1	5 8. 4	5 5. 5
15	1 0 0 0	4 1 0	9 5. 0	5 9. 7	5 6. 7
16	1 5 0 0	4 1 0	8 4. 2	6 6. 2	5 5. 7
17	1 5 0 0	4 2 0	8 9. 4	6 4. 3	5 7. 5
18	1 0 0 0	4 6 0	8 6. 8	5 9. 2	5 2. 0

【0054】実施例19

実験組成 $M_{0.1}V_{0.30}Te_{0.23}O_n$ を有する触媒を、シリカゾルとシュウ酸ニオブアンモニウム塩を使用しなかった以外は実施例1と同様の方法で調製した。この様にして得た触媒0.5m¹を反応器に充填し、反応温度440°C、空間速度S Vを1000h⁻¹に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1:1.2:1.5のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-4に示す。

【0055】比較例2

* 実験組成 $M_{0.1}V_{0.30}Te_{0.23}O_n$ を有する触媒を、調製したスラリーを噴霧乾燥ではなく、電熱器で加熱された蒸発皿上で約100m¹のスラリーを加熱し、攪はんしつつ煮沸させ水分を除去した以外は実施例19と同様の方法で調製した。この様にして得た触媒で、反応温度を460°Cにした以外は実施例19と同様の条件で気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-4に示す。

【0056】

【表6】

表-4

	反応, 温度 (°C)	プロパン 転化率 (%)	アクリロトリル 選択率 (%)	アクリロトリル 収率 (%)
実施例19	440	35.4	16.9	5.4
比較例2	460	7.5	2.0	1.5

【0057】実施例20～22

M_o-V-T_e-O 系の触媒を、実施例19において原料化合物の量を適宜調整し、実施例19と同様の方法で調製した。この様にして得た触媒0.5m¹を反応器に充填し、表-5に示す反応条件下、プロパン：アンモニ

ア：空気=1:1.2:1.0のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-5に示す。

【0058】

【表7】

19

20

表-5

実施例	触媒組成	空間速度 S V (h ⁻¹)	反応, 温度 (°C)	プロパン 転化率 (%)	アクリロトリル 選択率 (%)	アクリロトリル 収率 (%)
20	Mo ₁ V _{0.2} Te _{0.1} O ₆	1 0 0 0	4 4 0	6 0. 1	5 0. 7	3 0. 5
21	Mo ₁ V _{0.52} Te _{0.08} O ₆	1 0 0 0	4 5 0	5 2. 1	4 1. 4	2 1. 6
22	Mo ₁ V _{0.12} Te _{0.06} O ₆	5 0 0	4 4 0	4 7. 7	4 0. 4	1 9. 3

【0059】比較例3~5

実験組成 Mo₁Te_{0.5}A_{1.2.8}O₆を有する触媒を、アルミニウム原料として硝酸アルミニウムを用い、その他原料化合物の量を適宜調整し、約20重量%のスラリーを調製した。該スラリーを、電熱器で加熱された蒸発皿上で加熱して水分を除去した。この乾燥物を空気流中600°Cで3時間焼成した。この様にして得た触媒1.5m¹を反応器に充填し、表-6に示す反応条件、プロパン：アンモニア：空気=1:1.2:1.5のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-6に示す。

* 【0060】比較例6~8

比較例3~5でのスラリーの蒸発方法を噴霧乾燥とした以外は同じ方法で触媒を調製した。この様にして得た触媒1.5m¹を反応器に充填し、表-5に示す反応条件下、プロパン：アンモニア：空気=1:1.2:1.5のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行なった。その結果を表-6に示す。表-6より、Mo-Te-A系の複合化合物では噴霧乾燥による触媒の活性向上は特に認められないことがわかる。

【0061】

【表8】

表-5

比較例	空間速度 S V (h ⁻¹)	反応, 温度 (°C)	プロパン 転化率 (%)	アクリロトリル 選択率 (%)	アクリロトリル 収率 (%)
3	1 6 7	4 2 0	9. 4	3 7. 8	3. 5
4	1 6 7	4 8 0	2 8. 3	6 1. 7	1 7. 5
5	1 6 7	5 0 0	3 4. 6	5 6. 7	1 9. 6
6	2 6 5	4 4 0	6. 6	5 1. 8	3. 4
7	2 6 5	4 6 0	9. 6	5 6. 0	5. 4
8	2 6 5	5 1 0	2 1. 9	3 9. 8	8. 7

【0062】

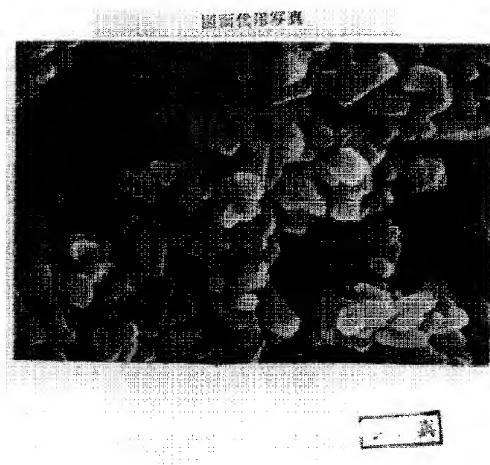
【発明の効果】本発明方法で製造される触媒によれば、アルカンを原料として、反応系にハロゲン化物や水等を存在させることなく、しかも400~450°C程度の比較的に低い温度において、高い収率で目的とするニトリルを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

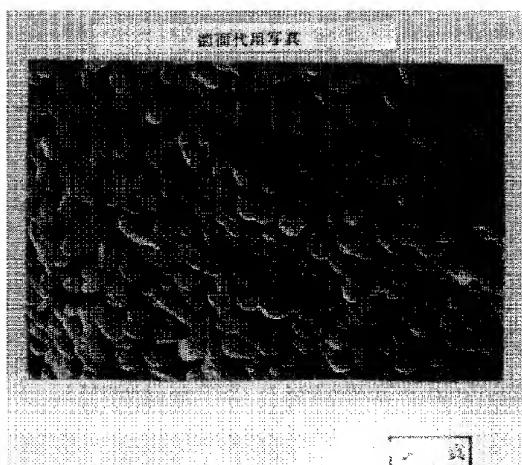
【図1】実施例14で得られた触媒粒子の表面を示す写真である（倍率50,000倍）。

【図2】実施例18で得られた触媒粒子の表面を示す写真である（倍率10,000倍）。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 標記表示箇所
C 07 C 255/08 9357-4H

(72) 発明者 清野 健一
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 犬丸 啓
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小早川 聰
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株
式会社四日市工場内

Abstract of JP 6285372 (A)

PURPOSE:To obtain the catalyst used to produce a nitrile by the vapor phase catalytic oxidation reaction of an alkane and ammonia by drying the soln. or the slurry containing Mo, V and Te by a spray-drying method or a freeze-drying method, pulverizing and heat-treating it. CONSTITUTION:In the production method of the catalyst used to produce a nitrile by the vapor phase catalytic oxidation reaction of an alkane and ammonia, the soln. or the slurry containing Mo, V and Te is dried by the spray-drying method or the freeze-drying method, and an obtained dried product is heat- treated and pulverized. The catalyst obtained in this way is capable of producing a desired nitrile at high yield using the alkane as a starting material without the presence of a halogenide or water, etc., in a reaction system, moreover, at a comparatively lower temp. of the order of 400-450 deg.C.